

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-293379

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 B 3/12		0380-3K	H 0 5 B 3/12	A
C 0 3 C 27/12			C 0 3 C 27/12	M
				Z
H 0 5 B 3/84			H 0 5 B 3/20	3 2 6 A
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-95476	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)4月20日	(72) 発明者	野田 和良 神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426 番1 旭硝子株式会社相模事業所内
		(72) 発明者	相川 勝明 神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原426 番1 旭硝子株式会社相模事業所内
		(74) 代理人	弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 透明積層体

(57) 【要約】

【構成】 基体上に、金属層が透明誘電体層に挟まれるようにして、透明誘電体層と金属層とが積層されてなる透明積層体において、金属層はA gを主成分とし、P dをA gに対して0.5～5原子%含有する金属層であり、透明誘電体層は、Z n、I nおよびS nからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とする透明積層体。

【効果】 長期通電や、劣悪な環境においても十分な耐久性を有し、かつ、高い可視光線透過率を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に、金属層が透明誘電体層に挟まれるようにして、透明誘電体層と金属層とが積層されてなる透明積層体において、金属層はAgを主成分とし、PdをAgに対して0.5～5原子%含有する金属層であり、透明誘電体層は、Zn、InおよびSnからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とすることを特徴とする透明積層体。

【請求項2】基体上に、前記透明誘電体層、前記金属層、および前記透明誘電体層の3層が順次形成されたことを特徴とする請求項1の透明積層体。

【請求項3】基体上に、前記透明誘電体層、前記金属層、前記透明誘電体層、前記金属層、および前記透明誘電体層の5層が順次形成されたことを特徴とする請求項1の透明積層体。

【請求項4】前記透明誘電体層と前記金属層との間に金属薄膜が形成されたことを特徴とする請求項1～3いずれか1項の透明積層体。

【請求項5】前記透明誘電体層は、Znの酸化物からなり、GaをZnに対して0.1～15原子%含有する透明誘電体層であることを特徴とする請求項1～4いずれか1項の透明積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は透明積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】電熱融水・防曇ガラス（以下EHWという）には、従来、膜厚が数十nmの金属膜が用いられている。金属膜としては、1）可視光線領域（400～800nm）で車両用窓材として必要な透明性を確保するために可視域で透過率が高い、2）自動車の電装（12～24V）で駆動できるように抵抗が低い、の2点を同時に満足することが必要で、その観点からAgが一般的に用いられている。

【0003】通常、可視域での透明性を増し、かつ、きらきらした外観となるのを防ぐ目的で、Ag層を透明誘電体膜に挟むようにして、透明誘電体層とAg層とを交互に積層し、可視域での反射率が低減されるように光学条件が調整された3層構成または5層膜構成で用いられる。

【0004】このような従来のAg層を用いたEHWでは、通電を続けると、Agの金属原子のマイグレーションにより、膜中で金属原子が粒界・粒内拡散を起こしてヒロックやボイドを生成して膜切れを起こしやすい。また、さらにAg膜は元来、環境に対する耐久性が弱く、湿気や、硫黄成分などの影響を受けやすかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高透過率で、十分な耐久性が付与された透明積層体の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、基体上に、金属層が透明誘電体層に挟まれるようにして、透明誘電体層と金属層とが積層されてなる透明積層体において、金属層はAgを主成分とし、PdをAgに対して0.5～5原子%含有する金属層であり、透明誘電体層は、Zn、InおよびSnからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とすることを特徴とする透明積層体を提供する。

【0007】本発明においては、Agを主成分とし、PdをAgに対して0.5～5原子%含有する金属層を用いる。Pdを添加することでAg層の耐久性が向上する。これは、Pd材料自体がAgのマイグレーションを減少し耐久性を向上するためである。また、Pd添加により膜の比抵抗が上昇することから、膜抵抗を一定に保つ場合は、膜厚を厚くする必要があり、その結果、不安定な島状構造からより安定な連続膜に膜構造が近づくことが耐久性向上の原因と考えられる。

【0008】Pd添加量は多ければ多いほど耐久性が大幅に向上するが、膜抵抗を一定に保つ場合は膜厚が厚くなることから、可視光線透過率が低下する。自動車用の場合、可視光線透過率からみて、Pd添加量は0.5～5原子%である。0.5原子%よりも添加量が少ない場合、Pd添加の効果がほとんど見られない。また、5原子%を超えてPd添加量を多くすればさらに耐久性は向上するが、5原子%までの添加による耐久性向上の著しさに比べると、耐久性向上が顕著でないと推察され、むしろ透過率低下の弊害の方が大きい。すなわち、5原子%を超えると可視光線透過率が10%以上低下し、膜抵抗、ガラスの種類が限定され、応用範囲がきわめて限定される。

【0009】本発明において用いられるAg層は、不連続膜と連続膜の境界付近の膜厚である10～20nm程度の膜厚で用いられる。

【0010】本発明においては、可視域で高透過率を得るため、Ag層が透明誘電体層に挟まれるようにして、透明誘電体層とAg層とが積層される構成とする。

【0011】透明誘電体層としては、Zn、InおよびSnからなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物を主成分とする層が用いられる。具体例としては、ZnO、ZnAl_xO_y、ZnGa_xO_y、InSn_xO_y、ZnSn_xO_yなどである。2種以上の金属からなる場合、その組成はそれぞれ、ZnGa_xO_yではGaがZnに対して0.1～15原子%、ZnAl_xO_yではAlがZnに対して0.1～15原子%、InSn_xO_yではSnがInに対して1～15原子%、ZnSn_xO_yではSnがZnに対して30～70原子%、が適当である。

【0012】とりわけ、Znに対してGaを0.1～15原子%添加し焼結した酸化物ターゲットを用いてスパ

ッタ法で成膜された $ZnGa_xO_y$ は、 Ag 膜の耐久性を大きく向上させることが確認された。

【0013】 $ZnGa_xO_y$ は $10 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 以下の比抵抗を持ち、そのスパッタターゲットである $ZnGa_xO_y$ 焼結ターゲットは導電性であるため、ITO 焼結ターゲットと同様に、DC マグネトロンスパッタ法で高速成膜ができる。しかも、 Ar ガスのみを用いてスパッタした条件でも、透明かつ低抵抗の膜が高速で得られる。

【0014】 スパッタガスとして Ar ガスを用い、 $ZnGa_xO_y$ 焼結ターゲットを用いて $ZnGa_xO_y$ 膜を成膜した場合、 Ar/O_2 混合ガスを用い、 Zn 金属ターゲットを用いて反応性スパッタ法で ZnO 膜を成膜した場合に比べて 1.5~3 倍の成膜速度で成膜できる。しかも、膜応力は ZnO 膜の約 $1/3$ と小さく、 Ag のマイグレーション、 Ag 層の剥離を起こしにくい。

【0015】 また、 Zn 金属ターゲットから反応性スパッタで ZnO 膜を成膜する場合は O_2 を導入しなければ透明 ZnO にならず、 ZnO 成膜中に下地層である Ag 層が O_2 プラズマにより酸化されやすい。通常は Ag の酸化劣化を抑えるために Ag 直上に Zn や Ti 、 Si 等のごく薄いバリア層を適当な膜厚だけ設けることで対処できる。

【0016】 しかし、黒セラや Ag ペースト等の焼き付けプリントされたセラミックの上やそのプリント際には微小レベルで平滑でなく、層構造が崩れており Ag が露出しやすく、前記バリア層で Ag 層を O_2 プラズマから十分に保護できない。一方、 $ZnGa_xO_y$ はスパッタガスとして O_2 を使用せず Ar のみで成膜できるので、 Ag 層が酸化劣化することがない。

【0017】 また、 Zn 金属ターゲットから反応性スパッタ法で ZnO 膜を成膜する場合は O_2 を導入しなければ透明にならず、通常、その膜中には化学量論比よりも過剰の O_2 が取り込まれてしまう。膜中に取り込まれた過剰の O_2 はその後、 Ag 層の酸化劣化を促進しやすい。しかし、 $ZnGa_xO_y$ はスパッタガスとして O_2 を使用せず Ar のみで成膜できるので、 $ZnGa_xO_y$ 膜の中には $ZnGa_xO_y$ 焼結ターゲットに含まれる O_2 しか含まれず、過剰な O_2 がない。むしろごくわずかの O_2 欠損状態となっている。そのため、その後の Ag 層の酸化劣化を進行させることがない。

【0018】 本発明において用いられる透明誘電体層の膜厚は、可視域での透過率の向上、可視域での反射率の低下、および色調調整、という理由から $30 \sim 70 nm$ の膜厚が好ましい。

【0019】 本発明に用いられる金属層および透明誘電体層の形成法に関しては特に限定されず、スパッタ法、真空蒸着法等の物理蒸着法や、CVD 法などの化学蒸着法が用いられる。大面積で高品質な膜を実用的な成膜速度で得るとする観点からは、高密度プラズマを活性化手

段として用いたマグネトロンスパッタ法、高磁場を用いた低電圧スパッタ法、あるいは、プラズマ活性化蒸着法が好適である。

【0020】 本発明においては、外観を調整する目的で、金属層および透明誘電体層からなる積層膜と基体の間、あるいは、前記積層膜の上に、さらに 1 層以上の膜（以下調整膜という）を設けることができる。

【0021】 前記調整膜により、光の干渉現象や膜の吸収を利用して透過・反射色調や可視光線反射率を調整できる。その他、1) 合わせガラス製造の際の合わせ工程前のコート製品の取り扱い性を向上させるための耐久性の付与、2) 他の基体と合わせ、あるいは複層ガラス化したり、電極リードの取り出し部を取り付けたりする際に、合わせガラスの中間膜フィルムやスペーサ、組み付ける他の部品等との接着性の調整、3) 合わせガラス化、電極形成、強化や曲げなどの高温を要する工程に耐えるための耐熱性の付与、あるいは、4) 高温下での使用に対する信頼性の向上、など種々の目的に応じて設けられる。

【0022】 最外層として積層膜上に形成される場合の前記調整膜としては、 Zn 、 Ti 、 Cr 、 Mg 、 Ta 、 Ni 、 Al 、 Nb および Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の酸窒化物膜やホウ化物膜などが挙げられる。

【0023】 また本発明においては、耐湿性、耐候性、耐久性が大幅に向上することから、金属層と透明誘電体層との間に、ごく薄い金属膜を設けることが好ましく、該金属膜としては、 Zn 、 Ti 、 Zr 、 Cr 、 Mg 、 Ta 、 Ni 、 Al 、および Si からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属膜などが挙げられる。

【0024】 本発明に用いられる基体としては、ガラス、プラスチック等が挙げられる。基体がソーダライムガラスのように、その成分としてアルカリ金属を含む場合には、成膜時あるいは熱処理時における基体から導電膜へのアルカリ金属の拡散を防止するために、基体表面に、 Si 、 Al 、 Zr 等の金属の酸化物を主成分とする下地層を形成することが必要に応じて行われる。

【0025】 本発明の透明積層体を透明発熱体として用いる場合には、最低 2 箇所以上の、通電のための電極が設けられていて、電極に直流、交流、ないしは直流と交流が重畳された電圧が、連続してあるいはパルス状にオン・オフさせるデューティ駆動で印加され、そのジュール熱により加熱される。

【0026】 前記電極の材料は特に限定されず、 Ag と低融点ガラスフリットを混ぜ合わせた Ag ペーストなどが用いられる。前記 Ag ペーストは、十分な耐久性を持たせるため、印刷後に高温による焼き付け工程を通すことが必要である。

【0027】 本発明に用いられる金属層および透明誘電体層からなる積層膜は、高温加熱でも劣化しないことが

確認されているが、焼き付け電極と積層膜の接点では欠点が発生しやすく、したがって、電極を焼き付け形成した後に積層膜を形成することが望ましい。

【0028】本発明の透明積層体を透明発熱体として用いる場合、必要に応じて、通電加熱時の温度制御、異常発熱、透明発熱体の割れなどの異常検出を目的とした、検出手段を設けることができる。

【0029】本発明の透明積層体を透明発熱体として用いる場合は、膜が外の環境に直接露出しない状態で使用されることが好ましく、たとえば、1) 透明発熱体の膜面が中間樹脂膜と接するようにして、中間樹脂膜を介してもう1枚の基体と積層された合わせガラス、2) 内部に乾燥空気または窒素等のガスを封入し、透明発熱体の膜面が該ガスと接するようにして構成された複層ガラスとして用いられる。

【0030】

【実施例】

【実施例1】十分に洗浄したソーダライムシリカガラス(10cm×10cm×2mm厚)の基板上にスクリーン印刷・焼成により、周辺20mm幅で黒色セラミック層を、また、向かい合った2辺にAgペーストによる電極を形成した。電極の長さ

と電極間距離はともに8cmであった。

【0031】この基板上に、基板側から、ZnGa_xO_y膜(45nm)、Ti膜(0.5nm)、Ag-Pd膜(15nm)、Ti膜(1.5nm)、ZnGa_xO_y膜(45nm)、CrO_xN_y膜(2nm)を直流スパッタ法により順次設け、多層膜を形成した。成膜中に特に基板加熱は行わなかった。

【0032】なお、ZnGa_xO_y膜は、亜鉛中にガリウムを5.7%添加し、1500℃以上の温度で60分間以上保持して、酸化ガリウムを酸化亜鉛中に充分固溶させたターゲットを用い、圧力1×10⁻³Torrで、Ar雰囲気中で形成した。

【0033】Ag-Pd膜は、Agに対しPdが2.5原子%添加されたターゲットを用い、圧力1×10⁻³Torrで、Ar雰囲気中で形成した。

【0034】Ti膜は、Tiターゲットを用い、圧力1×10⁻³Torrで、Ar雰囲気中で形成した。

【0035】CrO_xN_y膜は、Crターゲットを用い、圧力2×10⁻³Torrで、ArとO₂とN₂との混合雰囲気中で形成した。

【0036】電極相当部分を切り欠いたもう一枚のソーダライムガラス(10cm×8.5cm×2mm厚)と、ポリビニルブチラル(PVB)膜を介して、合わせガラスとした。このとき、上記多層膜はPVB膜と接している。この合わせガラスについて、電極間の抵抗を測定したところ12.0Ωであった。

【0037】電極間に電圧12Vを印加して単位面積当たりの電力量が1500W/m²となるように通電試験

を行ったところ、6週間経過後も、抵抗値、外観とも変化を示さず一定であった。

【0038】劣化促進テストとして、80℃および100℃の恒温槽に保持し、端子間抵抗を測定したところ、いずれの場合も、10ヶ月たっても抵抗変化がなかった。

【0039】膜の耐久テストとして、温度50℃、湿度95%の恒温恒湿槽に2週間保持したところ、周辺部にはなんら変色は見られなかった。

【0040】また、可視光線透過率は74%であった。

【0041】【実施例2】実施例1のAg-Pd膜に替えて、Agに対してPdが1.0原子%添加されたターゲットを用い、圧力1×10⁻³Torrで、Ar雰囲気中で形成した膜を用いた以外は実施例1と同様に行い、合わせガラスを形成した。

【0042】この合わせガラスについて、実施例1と同様に評価したところ、可視光線透過率が78%であった以外はすべて実施例1と同様の良好な結果であった。

【0043】【実施例3】実施例1の多層膜に替えて、基板側から、ZnGa_xO_y膜(32nm)、Ti膜(0.5nm)、Ag-Pd膜(12nm)、Ti膜(1.5nm)、ZnGa_xO_y膜(75nm)、Ti膜(0.5nm)、Ag-Pd膜(12nm)、Ti膜(1.5nm)、ZnGa_xO_y膜(32nm)、CrO_xN_y膜(2nm)が形成された多層膜を用いた以外は実施例1と同様に行い、合わせガラスを形成した。

【0044】なお、本実施例のAg-Pd膜は、Agに対してPdが1.0原子%添加されたターゲットを用い、圧力1×10⁻³Torrで、Ar雰囲気中で形成した膜である。

【0045】この合わせガラスについて、実施例1と同様に評価したところ、電極間の抵抗が6.0Ω、可視光線透過率が76%であった以外はすべて実施例1と同様の良好な結果であった。

【0046】【比較例1】実施例1の多層膜に替えて、基板側から、ZnO膜(42nm)、Ag膜(10nm)、Zn膜(1.5nm)、ZnO膜(42nm)、CrO_xN_y膜(2nm)が形成された多層膜を用いた以外は実施例1と同様に行い、合わせガラスを形成した。

【0047】なお、ZnO膜は、金属亜鉛をターゲットとして、Arと酸素の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタにより成膜した。Ag膜は、Agをターゲットとして、純Ar雰囲気中で成膜した。

【0048】この合わせガラスについて、実施例1と同様に評価した結果、電極間の抵抗は12.0Ωであり、通電試験では、外観は変化なかったが、3週間経過後に端子間抵抗が18Ωまで増加し、引き続き通電試験を行ったところ、6週間目に100Ωを超えた。劣化促進テストでは、80℃の場合では2ヶ月で、100℃の場合

では2週間で電極間抵抗が100Ωを超えた。また、膜の耐久テストでは、周辺部から12mm内側まで膜が変色(白濁)し、電極間抵抗は100Ωを超えた。可視光線透過率は80%であった。

【0049】

【発明の効果】本発明の透明発熱体は、長期通電や、劣悪な環境においても十分な耐久性を有し、かつ、高い可視光線透過率を有する。